

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 1

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

*И. И. Назарова, Ю. А. Ольхов, В. Б. Назаров,
С. М. Батурина, С. Г. Энтелис*

На примере полиуретанов, синтезированных на основе сополимера ТГФ и окиси пропилена, trimетилолпропана, 1,4-бутандиола и 2,4-толуилендиизоцианата, изучена ядерная магнитная релаксация в спицых полимерах в широком интервале температур. Показано, что молекулярная подвижность уменьшается с возрастанием плотности сшивания, полярности полимерной цепи и концентрации «свободных» цепей сетки в изученном интервале изменения указанных параметров. Определена температура стеклования полиуретанов и рассчитана величина энергии активации процесса спин-решеточной релаксации.

В последнее время появляется все больше работ, где описываются результаты исследования молекулярных движений в линейных и спицых полимерах импульсным методом ЯМР [1-7]. Импульсный метод ЯМР более подходит для данных исследований, чем стационарные методы (метод широких линий), так как анализ закономерностей изменения времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксаций проще, а величины T_1 и T_2 чувствительнее к изменению молекулярной подвижности в полимерах и к распределению времен корреляции в них, чем ширина линий и величина второго момента.

В данной работе сделана попытка проанализировать релаксационные свойства спицых полиэфируретановых эластомеров в зависимости от густоты полимерной сетки, полярности цепи и концентрации «свободных» цепей сетки, т. е. таких цепей, которые связаны с ее каркасом только одним своим концом, а также выяснить влияние вышеуказанных факторов на температуру стеклования T_c эластомеров.

В работе использовали полиэфируретановые эластомеры, полученные на основе сополимера ТГФ и окиси пропилена (ТГФ-ОП), trimетилолпропана (ТМП) в качестве разветвляющего агента, 1,4-бутандиола (БД) – регулятора полярности полимерной цепи и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) в качестве сивающего агента. Сополимер ТГФ-ОП получали катионной полимеризацией на катализаторе BF_3 . Содержание ОП в нем составляло ~ 15 мол. %.

При катионной полимеризации простых циклических эфиров наряду с бифункциональными молекулами образуются монофункциональные (МФМ) и молекулы бесфункциональных групп. Монофункциональные молекулы образуются в результате реакции отрыва атома фтора от аниона и его присоединения к растущему концу цепи. В результате такой реакции у некоторых макромолекул вместо гидроксильных групп образуются фторсодержащие концевые группы. Реакции изомеризации и передачи цепи на мономер приводят к образованию концевых двойных связей. В связи с этим в исходном сополимере определяли содержание как МФМ, так и бесфункциональных (циклический тетрамер ОП) [8].

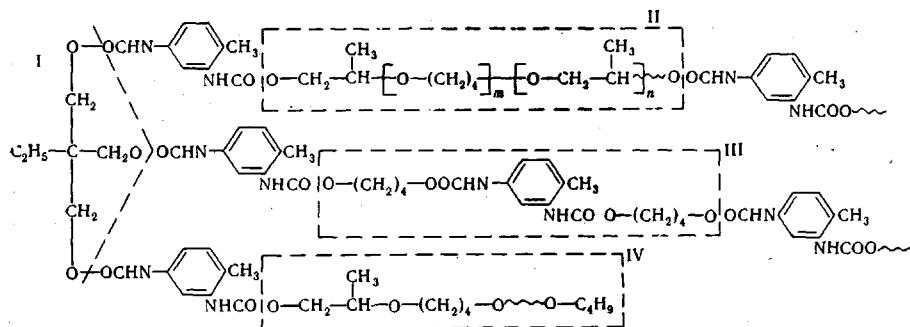
Молекулярный вес сополимера, определенный из анализа концевых ОН-групп в расчете на бифункциональность, составлял 1700 ± 50 , а определенный физическим методом (ИТЭК) [9] – 1500 ± 30 . Отношение этих молекулярных весов было принято за меру содержания в сополимере МФМ [10].

Монофункциональный сополимер ТГФ-ОП синтезировали с добавкой n -бутилового спирта в качестве обрывающего агента по методике [11]. Молекулярный вес

этого сополимера, определенный из анализа ОН-групп в расчете на монофункциональность, составлял 1250 ± 30 , а физическим методом – 1300 ± 50 . Содержание воды в образцах сополимеров не превышало 0,03 вес.%.

Условия очистки и сушки ТМП, БД и ТДИ описаны ранее [8]. Смешение реагентов проводили в вакуумном микросмесителе при стехиометрическом соотношении реакционноспособных групп $\text{NCO}/\text{OH} = 1$ при 60° и 0,1 бар. Полимеризацию реакционной смеси осуществляли в герметичной форме при 60° . Ее заполнение во избежание влияния внешних факторов проводили в вакууме.

Эффективную концентрацию цепей между узлами разветвления v_e/V в сплошных эластомерах определяли методом Клаффе. Для получения образцов полиуретанов с различным содержанием «свободных» цепей сетки в исходный сополимер специально вводили различное количество монофункционального сополимера. Плотность спшивания и полярность цепей изменяли введением различных количеств ТМП и БД соответственно. Ниже представлена идеализированная химическая структура фрагмента сетки



где I – узел разветвления – ТМП; II – цепь между узлами разветвления; III – последовательность, состоящая из БД и ТДИ в расположении уретановых групп; IV – «свободная» цепь сетки – обрыв цепи монофункциональным сополимером.

Для всех изученных полиуретанов получали зависимости T_1 и T_2 от температуры в диапазоне -60 – $+60^\circ$. Для измерения этих характеристик использовали цилиндрические образцы диаметром 5 и высотой 20 мм. Измерение T_1 и T_2 проводили на импульсном ЯМР спектрометре спинового эха конструкции ИХФ АН СССР.

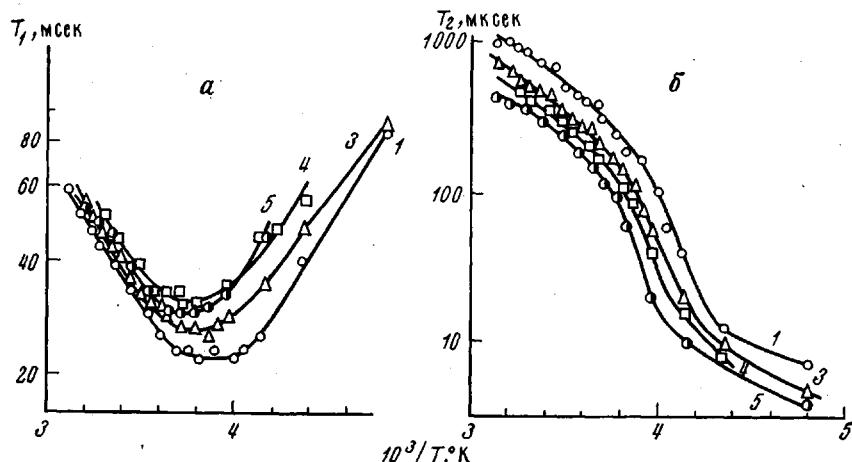


Рис. 1. Зависимость T_1 (а) и T_2 (б) от температуры. Цифры у кривых – номера образцов в табл. 1

Частота резонанса для протонов составляла 21 Мгц. Полное время восстановления приемной системы при однокатушечной схеме датчика равнялось 10 мксек от начала 90-градусного импульса длительностью 2 мксек. Значения T_1 определяли нулеметодом Карра – Парселла [12], а T_2 – методом Хана по спаду сигнала свободной индукции [13]. Ошибка измерения величин T_1 и T_2 составляла $\pm 5\%$; точность терmostатирования образца $\pm 0,2^\circ$.

В табл. 1 и 2 приведены основные свойства и экспериментальные параметры процессов релаксации для образцов полиэфируретанов. Как видно из рис. 1, зависимость T_1 от температуры имеет один минимум в исследо-

дованном интервале температур. Наличие одного минимума на кривой $T_1=f(T)$ и одного температурного перехода для T_2 свидетельствует о том, что в данном температурном интервале реализуется только один тип релаксации. Причем по резкому спаду абсолютной величины T_2 с температурой в этой области (на три порядка) можно судить о том, что основной вклад в релаксацию дает переориентация крупных кинетических единиц системы, по-видимому, сегментов линейных цепей, заключенных между узлами сетки. Температура, при которой происходит «замораживание» движений сегмента, является температурой стеклования эластомеров [1]. Температуру стеклования полиуретанов T_c определяли из кривой $T_2=f(T)$.

Таблица 1

Состав и свойства используемых полиэфируретанов

Серия, №	Образец, №	Концентрация ОН-групп, г-экв/л		[УР], г-экв/л		$v_e^*/V \cdot 10^4$ моль/см³	
		сополимер		ТМП	БД		
		бифункциональный	монофункциональный				
I	1	1,09	0,104	0,40	--	0,70	
	2	0,95	0,092	0,59	--	2,18	
	3	0,89	0,091	0,93	--	2,45	
	4	1,00	0,096	1,25	--	3,30	
	5	0,86	0,086	1,69	--	4,70	
II	6	0,95	0,092	0,59	--	2,18	
	7	0,90	0,073	0,56	0,54	2,04	
	8	0,91	0,080	0,57	0,95	2,06	
	9	0,82	--	0,52	1,29	2,13	
	10	0,81	0,074	0,51	1,67	2,00	
	11	0,71	0,065	0,43	2,06	1,75	
	12	0,71	--	0,43	2,46	1,93	
	13	0,90	0,056	0,56	0,55	1,63	
	14	0,86	0,086	0,53	0,53	1,34	
	15	0,83	0,108	0,51	0,51	1,04	
	16	0,75	0,154	0,47	0,46	0,59	
	17	0,71	0,187	0,44	0,44	0,28	

* Предварительное набухание образцов полиуретанов проводили в ТГФ.

Величинам минимальных значений T_1 соответствуют одинаковые времена корреляции τ , оцениваемые из соотношения $\omega_0\tau=0,61$ (ω_0 — частота резонанса) в минимуме кривой $T_1=f(T)$, которые достигаются при разных температурах для эластомеров, отличающихся своими характеристиками. Связь между величиной T_1 и τ системы можно представить соотношением Блоембергена, Парсела, Паунда [14], выведенным для двухспиновой системы, участвующей в изотропном вращательном движении без учета спектра времен корреляции

$$\frac{1}{T_1} = A \left[\frac{\omega_0\tau}{1+(\omega_0\tau)^2} + \frac{4\omega_0\tau}{1+4(\omega_0\tau)^2} \right],$$

где A — константа, зависящая от взаимного расположения протонов.

На рис. 2 показано изменение температуры минимума T_1 и T_c от концентрации уретановых групп в линейной цепи при $v_e/V=\text{const}$. Полученные кривые имеют S-образную форму, что может быть объяснено с привлечением представлений о межмолекулярных взаимодействиях за счет образования водородных связей [15]. С увеличением концентрации уретановых групп растет плотность сил межмолекулярного взаимодействия, приводящая к уменьшению сегментальной подвижности полимерных цепей,

а следовательно, к повышению температуры минимума T_1 и T_c . При концентрации уретановых групп, равной $\sim 1,5$ моль/л и выше, величины температуры минимума T_1 и T_c перестают зависеть от концентрации этих групп. Это связано с тем, что при небольших концентрациях БД с большей вероятностью в системе образуются единичные уретановые группы, т. е. группы, разделенные олигомерной молекулой. При определенных концентрациях БД, соответствующих переходному участку кривой на рис. 2, помимо образования единичных уретановых групп по цепи полимера растет вероятность образования полиуретановых блоков (структура III). Это вызвано тем, что БД обладает более высокой реакционной способностью

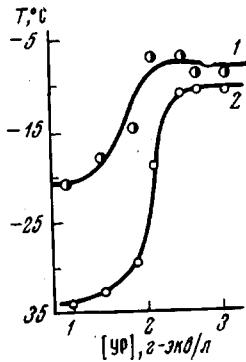


Рис. 2

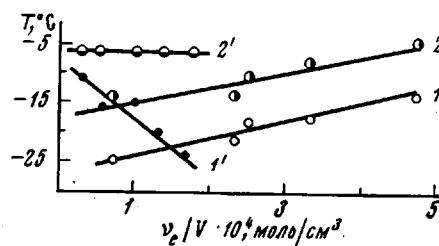


Рис. 3

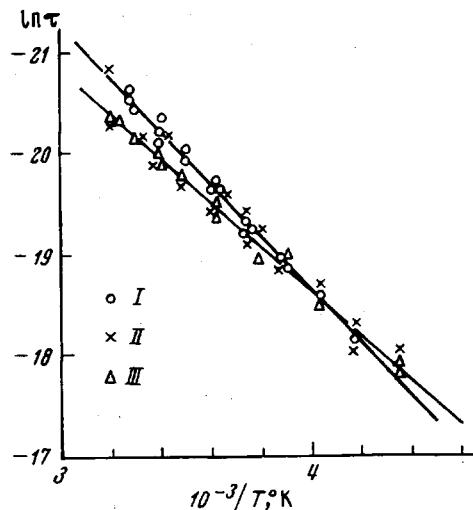


Рис. 4

при взаимодействии с ТДИ по сравнению с активностью сополимера и ТМП [16]. Отсюда можно заключить, что в определенном диапазоне изменения концентрации уретановых групп определяющим фактором в повышении T_c является не общее их количество, а число микроструктур, состоящих из последовательно расположенных в них уретановых групп.

Среднее время корреляции сегментальных движений τ , рассчитанное из условия минимума кривой $T_1=f(T)$ ($\omega_0\tau=0,61$), равно $4,63 \cdot 10^{-9}$ сек. Для вулканизатов, имеющих «свободные» цепи (структура IV), наблюдается довольно широкий минимум величины T_1 , что может быть связано с уширением спектра времен корреляции в указанных образцах полиуретанов.

Как видно из рис. 3, в изученном диапазоне изменения v_e/V наблюдается уменьшение сегментальной подвижности. Увеличение МФМ в реак-

Таблица 2
Релаксационные характеристики
полиэфируретанов

Образец, №	$T_{1\text{мин}}$, мсек	T_1 , °С при $T_{1\text{мин}}$	T_c , °С	E_{T_1} , ккал/моль
1	22,0	-14,5	-25	4,9
2	22,0	-15,0	-24	5,8
3	26,0	-14,0	-23	4,8
4	31,0	-11,0	-19	4,7
5	29,0	-4,5	-21	5,0
6	22,0	-20,5	-34	5,8
7	19,0	-18,0	-33	5,7
8	25,0	-15,0	-31	4,5
9	28,0	-7,0	-19	—
10	22,0	-7,0	-11	2,9
11	17,0	-9,0	-11	3,0
12	23,0	-9,0	-11	5,3
13	27,0	-6,5	-24	4,6
14	30,0	-6,5	-20	4,4
15	21,0	-6,5	-15	—
16	26,0	-6,5	-16	—
17	20,0	-6,5	-11	—

спин-спиновой релаксации. Это свидетельствует о наличии в системе преимущественно одной фазы. Но для некоторых образцов (полиуретаны с большой концентрацией уретановых групп в цепи) разрешались два времени T_2 и качественно наблюдалось появление второй, более упорядоченной фазы с меньшим временем спин-спиновой релаксации. Хотя форма спада сигнала свободной индукции для некоторых из них и позволяла характеризовать их как частично «кристаллические», в данном исследовании доля упорядоченной фазы не определялась, поскольку уже по форме сигнала было видно, что доля таких структур весьма незначительна.

Для всех изученных полиуретанов были определены термические коэффициенты процессов спин-решеточной релаксации. Используя экспериментальные значения T_1 и $T_{1\text{мин}}$, были рассчитаны значения коэффициента A в уравнении Блоембергена, Парсела, Паунда. С помощью специальной программы для ЭВМ определены τ и энергия активации процесса спин-решеточной релаксации E . Значения τ для изученных полиэфируретановых эластомеров изменялись в исследованном температурном интервале от 10^{-8} до 10^{-9} сек. Из рис. 4 следует, что величина E практически не зависит от v_e/V ; полярности цепи и концентрации «свободных» цепей сетки и равна $5 \pm 0,5$ ккал/моль (табл. 2). Как указывалось выше, основной вклад в молекулярную подвижность в изученных полиуретанах вносит межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [15, 18].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. McCall, Accounts Chem. Res., 4, 223, 1971.
2. T. M. Connor, A. Hartland, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1005, 1969.
3. D. W. McCall, D. R. Falcone, Trans. Faraday Soc., 66, 262, 1970.
4. В. М. Ланцов, А. И. Маклаков, М. Р. Зарипов, Высокомолек. соед., A11, 2382, 1969.
5. В. П. Слихтер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 42.

ционной смеси при постоянстве ТМП понижает плотность сшивания полиуретанов и повышает концентрацию «свободных» цепей сетки [17]. В этом случае уменьшение v_e/V в таких полиуретанах приводит к падению молекулярной подвижности системы (рис. 3, кривая 1). Обращает на себя внимание и тот факт, что при равенстве v_e/V эластомеры, содержащие «свободные» цепи (серия III, табл. 2), имеют более высокие значения температуры минимума T_1 , чем эластомеры, синтезированные на основе только бифункционального олигомера (рис. 3, кривые 2, 2'). Однако, несмотря на полученные результаты, вопрос о влиянии МФМ на молекулярную подвижность спицых полиэфируретановых эластомеров требует более детального изучения.

У всех образцов полиуретанов, использованных в данной работе, спад сигнала свободной индукции происходил по экспоненте с одним временем

6. *B. C. Peterlin*, *J. Polymer Sci.*, *7*, A-2, 1165, 1969.
 7. *Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева*, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 196.
 8. *Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., *A14*, 2662, 1972.
 9. *Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., *A9*, 2574, 1967.
 10. *С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов*, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
 11. *А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., *A11*, 443, 1969.
 12. *H. G. Carr, E. M. Purcell*, *Phys. Rev.*, *94*, 630, 1954.
 13. *E. L. Hahn*, *Phys. Rev.*, *77*, 297, 1950.
 14. *N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound*, *Phys. Rev.*, *73*, 679, 1948.
 15. *Ю. М. Боярчук, Л. Я. Папонопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Анухтина*, Высокомолек. соед., *7*, 778, 1965.
 16. *Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., *A15*, 2058, 1973.
 17. *A. E. Oberth, R. S. Bruenner*, *J. Polymer Sci.*, *8*, A-2, 605, 1970.
 18. *Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин*, Высокомолек. соед., *A9*, 1706, 1967.
-